

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01175217 A

(43) Date of publication of application: 11.07.89

(51) Int. Cl

H01G 4/12

(21) Application number: 62333646

(22) Date of filing: 29.12.87

(71) Applicant: ONODA CEMENT CO LTD

(72) Inventor: TAGUMA YASUHISA
INADA YUTAKA
ERIGUCHI REI
MUNEKATA MUTSUO

(54) DIELECTRIC THIN-FILM LAMINATED BODY FOR CAPACITOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture a small-sized but large-capacitance capacitor by forming a dielectric thin film by using bismuth titanate of a specific composition in a dielectric thin-film laminated body for capacitor use where the dielectric thin film is formed on one face or both faces of a metal foil sheet or an organic polymer film where a metal thin film as an electrode has been formed on one face or both faces.

in a prescribed ratio are mixed and an obtained mixture is baked provisionally and then crushed. The sintered substance can be obtained after an organic binder for molding use is added to the obtained powder and the powder is pressed and molded to a prescribed size and then sintered.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

CONSTITUTION: A thin film obtained by bismuth titanate of a composition range expressed by a formula of $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot y\text{TiO}_2$ (where $1/16 \leq x/y \leq 18$) is used as a dielectric thin film. When the dielectric thin film is to be formed on one face or both faces of an organic polymer film having a metal thin film or of a metal foil sheet, an RF magnetron sputtering method which uses a sintered substance or a powder of bismuth titanate is used as a target is used. The powder is obtained after BiO_3 and TiO_2

(19) 日本国特許庁 (JP) (11) 特許出願公開
 (12) 公開特許公報 (A) 平1-175217

(5) Int.Cl.
H 01 G 4/12

識別記号 場内整理番号
7924-5E

(43) 公開 平成1年(1989)7月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

(1) 発明の名称 コンデンサ用誘電体薄膜積層体

(2) 特願 昭62-333646

(3) 出願 昭62(1987)12月29日

(4) 発明者 田熊 靖久 東京都江東区豊洲1丁目1番7号 小野田セメント株式会社セラミックス研究所内

(5) 発明者 稲田 豊 東京都江東区豊洲1丁目1番7号 小野田セメント株式会社セラミックス研究所内

(6) 発明者 江里口 玲 東京都江東区豊洲1丁目1番7号 小野田セメント株式会社セラミックス研究所内

(7) 発明者 宗片 陸夫 東京都江東区豊洲1丁目1番7号 小野田セメント株式会社セラミックス研究所内

(8) 出願人 小野田セメント株式会社 山口県小野田市大字小野田6276番地

(9) 代理人 弁理士 曽我道照 外4名

明細書

1. 発明の名称

コンデンサ用誘電体薄膜積層体

2. 特許請求の範囲

1. 片面または両面に電極として金属薄膜を形成した有機高分子フィルムまたは金属箔の片面または両面に誘電体薄膜を形成してなるコンデンサ用誘電体薄膜積層体において、誘電体薄膜が $x \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot y \text{TiO}_3$ (式中、 x 及び y は $1/16 \leq x/y \leq 1/8$ の値をとる)で表される組成を有するチタン酸ビスマスよりなることを特徴とするコンデンサ用誘電体薄膜積層体。

2. 誘電体薄膜上に電極としての金属薄膜が備えられている特許請求の範囲第1項記載のコンデンサ用誘電体薄膜積層体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は小型で大容量のコンデンサを得るために誘電率の大きな誘電体薄膜積層体に関する。

[従来の技術・問題点]

コンデンサは誘電体材料を用いた最も一般的な応用の1つである。多くのコンデンサの構成上の基礎となる平板コンデンサはその静電容量が誘電体の比誘電率と電極面積に比例し、誘電体の厚さに反比例する。

ハイブリッドIC化技術の進歩により電子素子の集積化が進み、回路を構成する素子の一層の小型化が望まれている。コンデンサの容量を低下することなく、小型化するには誘電体材料の比誘電率を大きくするか、あるいは誘電体の厚さを薄くすることが必要である。

セラミックス材料の BaTiO_3 の $20\sim20\mu\text{m}$ の厚膜を電極とともに積み重ね、一体焼結したセラミックス積層コンデンサはこれを実践した代表的な例である。しかし、この種の積層コンデンサでは誘電体材料の膜厚の薄膜化には限界があり、 $15\sim20\mu\text{m}$ が最低レベルである。

一方、最近ではスパッタリング法、真空蒸着法、化学気相生長法(CVD法)などの方法により、 TiO_2 を厚さ $1\mu\text{m}$ 程度あるいはそれ以下の薄膜

にし、これを誘電体としたコンデンサにしようとする試みがなされている。しかし、この方法は薄膜化はできたとしても、 Ta_2O_5 薄膜の比誘電率が小さく、コンデンサの大容量化のためには充分ではなく、更に、比誘電率の大きな誘電体薄膜の開発が望まれている。

本発明の目的は小型にして大容量のコンデンサに用いられる誘電率の大きな誘電体薄膜積層体を得ることにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明は片面または両面に電極として金属性薄膜を形成した有機高分子フィルムまたは金属箔の片面または両面に誘電体薄膜を形成してなるコンデンサ用誘電体薄膜積層体において、誘電体薄膜が $xBi_2O_3 \cdot yTiO_2$ (式中、 x 及び y は $1/16 \leq x/y \leq 1/8$ の値をとる)で表される組成を有するチタン酸ビスマスよりなることを特徴とするコンデンサ用誘電体薄膜積層体を提供するにある。

[作用]

本発明のコンデンサ用誘電体薄膜積層体は誘電

子フィルムは一般に用いられているフィルムを使用することができる。特に望ましくは、プラスチックフィルムコンデンサに用いられているポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン、ポリカーボネートなどのコンデンサ用フィルムまたはポリ塩化ビニル、ポリアミド、セルローストリアセテート、ポリスルフォン、ポリイミドなどを使用する。

基板材料として使用することができる金属箔は基板として用いる金属箔の性質が導電性で、箔になり易い金属であれば何でもよい。特に、フィルムコンデンサに用いられているアルミニウムや銅は金属箔として広く使用されているものであり、

価格も安価で、基板材料として適している。

基板として有機高分子フィルムを使用する場合には、まず、該フィルムの片面または両面に金属薄膜を形成して電極とする。金属薄膜の材質は真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などで薄膜化できる導電性の良い金属であ

る。薄膜として特定の組成のチタン酸ビスマスを用いるものである。

チタン酸ビスマスの中では Bi_2TiO_5 なる組成が結晶質の強誘電体として知られているほか、いくつかの組成で独特の結晶構造をとる。本発明者らは Bi_2O_3 と TiO_2 の比率を種々に変えたチタン酸ビスマスで薄膜を形成した結果、 $xBi_2O_3 \cdot yTiO_2$ (式中、 x と y は $1/16 \leq x/y \leq 1/8$)の非常に広い組成範囲のチタン酸ビスマスにおいて、得られる薄膜の比誘電率が著しく大きく、誘電体薄膜として使用できることを見出した。

更に、注目すべきことは、これらの比誘電率の大きな薄膜が成膜中の基板加熱や成膜後高温に昇温させる熱処理を必要とせずに得られることである。このような熱処理を行なわずに薄膜を得ることができるために、熱に弱いプラスチックフィルムなどの有機高分子フィルム、金属箔などを基板材料としてコンデンサ用誘電体薄膜積層体を得ることができる。

基板材料として使用することができる有機高分

れば何でも良い。例えば、金属の薄膜化には真空蒸着法が便利であるが、タンクステンやモリブデンなどの高融点金属の場合にはスパッタリング法を使用することが好ましい。

次に、上述のようにして得られた金属薄膜を有する有機高分子フィルムまたは金属箔の片面または両面に誘電体薄膜を形成する。

誘電体薄膜の形成にはスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、化学気相成長法(CVD法)などがあるが、上述の基板材料上に誘電体薄膜を形成するには上述の範囲内の組成をもつチタン酸ビスマスの焼結体または粉末をターゲットとして用いたRF(高周波)マグネットロンスパッタリング法を使用することが好ましい。

ここで、上述の組成範囲をもつチタン酸ビスマスの焼結体または粉末のうち、粉末は Bi_2O_3 と TiO_2 を所定の割合で混合し、得られた混合物を $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で仮焼し、次に、粉碎することにより得られる。焼結体は上述のようにして得られた粉末に有機系の成形用バインダーを加

えたのち、所定の大きさに加圧成形し900～1200℃の温度で焼結することにより得ることができる。

上述のようにしてチタン酸ビスマスの誘電体薄膜を形成した基板には、必要に応じて該誘電体薄膜上に更に電極として金属薄膜を形成することができる。金属薄膜の形成方法及び材質は上述と同様である。

このようにして得られたコンデンサ用誘電体薄膜積層体はそのまま平板型のコンデンサとして使用することもできるし、長尺状にして巻回したり、小切片にして積み重ねることにより、コンパクトな形状で、面積を広くとることができ、小型、大容量のコンデンサとして使用することができる。

[実施例]

以下に実施例(以下、特記しない限り単に「例」と記載する)を挙げ、本発明を更に説明する。

図1

厚さ1.2μm、大きさ20mm×20mmのポリエスチルフィルムの片面に、下部電極としてアルミニウム

の金属薄膜(下部電極)(アルミニウム)(3)が設置され、該金属薄膜(3)上に上述の組成を有するチタン酸ビスマスの誘電体薄膜(2)が設置され、更に、該誘電体薄膜(2)の上に金属薄膜(上部電極)(アルミニウム)(1)が設置されている。また、第2図はアルミニウム箔を基板とした本発明のコンデンサ用誘電体薄膜積層体を表す図であり、金属箔(アルミニウム箔)(5)の上に上述の組成を有するチタン酸ビスマスの誘電体薄膜(2)が設置され、更に、該誘電体薄膜(2)の上に金属薄膜(上部電極)(アルミニウム)(1)が設置されている。

上述のようにして得られたコンデンサ用誘電体積層体の上部電極と下部電極(基板がアルミニウム箔の場合には基板を下部電極とする)間の静電容量をインピーダンスアナライザを用いて1kHzの周波数で測定し、

$$\epsilon_r = \frac{C d}{\epsilon_0 S}$$

式中、 ϵ_r :誘電体の比誘電率

C : 静電容量

ニウムを0.05μmの厚さに真空蒸着したもの、及び厚さ20μm、大きさ20mm×20mmのアルミニウム箔を基板とした。

これらの基板材料上に一部下部電極取出用のマージンを残して第1表に記載する組成をもチタン酸ビスマス焼結体をターゲット材としてRFブレーナーマグネットロンスパッタリング法により誘電体薄膜を形成した。スパッタリング条件として、アルゴンガス圧は0.3Paであり、RFパワーはターゲット材の種類により100～400Wの範囲内とした。この時、誘電体の膜厚が1.0μmになるようにスパッタ時間を設定した。

次に、得られた誘電体薄膜を有する基板の誘電体薄膜上に10mm×10mmの穴のあいたマスクを付けて上部電極としてアルミニウムを真空蒸着して第1図及び第2図に示す本発明のコンデンサ用誘電体薄膜積層体を製造した。第1図はポリエスチルフィルムを基板とした本発明のコンデンサ用誘電体薄膜積層体を表す図であり、有機高分子フィルム(ポリエスチルフィルム)(4)の上に電極とな

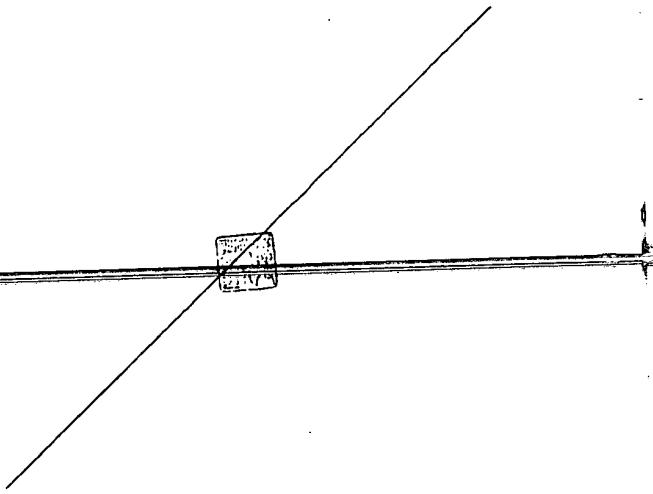
$$d : \text{誘電体厚} = 1 \mu m$$

$$\epsilon_0 : \text{真空の誘電率} (8.854 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1})$$

$$S : \text{有効電極面積} (100 mm^2)$$

の式に従って誘電体の比誘電率を計算した。得られた値を第2表に記載する。

第2表の結果から非常に広い組成範囲にわたるチタン酸ビスマスにおいて、300以上の大きな比誘電率を得られた。



第 1 表

No.	x/y	Bi ₂ O ₃ (モル%)	TiO ₂ (モル%)
*1	1/20	4.78	95.24
*2	1/18	5.26	94.74
3	1/16	5.88	94.12
4	1/12	7.69	92.31
5	1/8	11.11	88.89
6	1/4	20.00	80.00
7	1/2	33.33	66.67
8	2/3	40.00	60.00
9	1	50.00	50.00
10	2	86.67	33.33
11	4	80.00	20.00
12	6	85.71	14.29
13	8	88.89	11.11
14	12	92.31	7.69
15	18	94.74	5.26
*16	20	95.24	4.78

*印は本発明範囲外の組成を表す。

第 2 表

No.	x/y	基板材質			
		ポリエスチルフィルム	アルミニウム箔	静電容量 (×10 ⁻⁴ F)	比誘電率
*1	1/20	77.9	88	77.0	87
*2	1/18	84.1	95	80.6	91
3	1/16	345	390	338	380
4	1/12	770	870	735	830
5	1/8	992	1120	921	1040
6	1/4	1151	1300	1018	1150
7	1/2	1001	1130	903	1020
8	2/3	655	740	611	690
9	1	1107	1250	985	1090
10	2	1169	1320	1045	1180
11	4	1753	1980	1567	1770
12	6	1858	1870	1417	1600
13	8	1071	1210	1045	1180
14	12	930	1050	859	970
15	18	781	860	770	870
*16	20	--	--	--	--

*印は本発明範囲外の組成を表す。

比較例 1

実施例 1 で用いたチタン酸ビスマスのターゲット材の代わりに Ti₂O₃ または TiO₂ 粉末の成形体をターゲット材として実施例 1 と同じ基板上に Ti₂O₃ または TiO₂ の薄膜を 1 μm の厚さに形成し、同様の平板コンデンサを造った。この時のスパッタリング条件はアルゴンガス圧 0.3 Pa、RF パワー 300 W であった。

このようにして得られた平板コンデンサの静電容量と誘電体の比誘電率を以下に記載する。比誘電率はいずれも 100 以下と小さい値であった。

基板材質: ポリエスチルフィルム

	静電容量	比誘電率
Ti ₂ O ₃	24.8	28
TiO ₂	71.7	81

基板材質: アルミニウム箔

	静電容量	比誘電率
Ti ₂ O ₃	23.9	27
TiO ₂	67.3	76

実施例 2

長さ 200 mm、幅 12 mm、厚さ 1.5 μm のポリエスチルフィルムの片面に、第 3 図及び第 4 図に示すように下部電極(3)としてアルミニウムの真空蒸着膜を形成し、下部電極の上に誘電体薄膜としてチタン酸ビスマス(組成 6 Bi₂O₃・TiO₂、x/y = 6 に相当)焼結体をターゲットとしたスパッタリング膜を、更に、上部電極(1)としてアルミニウムの真空蒸着膜をそれぞれ形成した。ここで、スパッタリング条件はアルゴンガス圧 0.3 Pa、RF パワー 100 W で、誘電体膜厚は 0.5 μm、アルミニウムの上部電極及び下部電極の膜厚は共に 0.05 μm とした。これを長尺方向に巻回したあと、両側面にメタリコンを形成し、リード線を接続してコンデンサ素子を形成した。この時、有効電極の幅は 6 mm で、コンデンサの静電容量は 35 μF であった。

実施例 3

厚さ 20 μm、大きさ 50 mm × 50 mm の銅箔に 10 mm × 10 mm の穴が 9 個あいたマスクを付け、チタン酸ビスマス(組成 Bi₂O₃・4 TiO₂、x/y

= 1 / 4 に相当) 焼結体をターゲットとしてアルゴンガス圧 0.3 Pa、RFパワー 400W の条件下スパッタリングにより厚さ 1.0 μm の誘電体薄膜を形成して第5図及び第6図に示すように誘電体薄膜積層体を得た。これを誘電体薄膜が 9 mm × 9 mm の大きさで角の 1 つに片寄るように 11 mm × 11 mm の大きさに切り出し、金属箔同士の短絡を防ぐために第7図及び第8図に記載するようずらして 50 枚積層した。両端にはみ出た金属箔のマージン部をスポット溶接で固定し、更にリード線をハンダ付けしたあと、リード線を残して全体を樹脂ディップにより固定した。こうして得られた素子の有効電極面積は誘電体薄膜積層体 1 層当たり 8 mm × 8 mm、静電容量は 27 μF であった。

なお、第7図及び第8図に記載する素子において、誘電体薄膜とその上に重ねられる金属箔との接触を良くするために、第9図のように誘電体薄膜の上に上部電極(3)(金属薄膜層)を形成しても良い。

【発明の効果】

断面図である。

図中、1…上部電極、2…誘電体薄膜、3…下部電極、4…有機高分子フィルム、5…金属箔。

本発明のコンデンサ用誘電体薄膜積層体を使用することにより従来にない、小型で大容量のコンデンサを造ることができ、電子回路及び電子機器の小型化・高性能化を促進することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はポリエチルフィルムを基板とした本発明のコンデンサ用誘電体薄膜積層体の断面図であり、第2図はアルミニウム箔を基板とした本発明のコンデンサ用誘電体薄膜積層体の断面図であり、第3図は実施例2で作成したプラスチックフィルムを基板とした本発明のコンデンサ用誘電体薄膜積層体の平面図であり、第4図は実施例2で作成したプラスチックフィルムを基板とした本発明のコンデンサ用誘電体薄膜積層体の断面図であり、第5図は実施例3で作成した本発明の誘電体薄膜積層体の平面図であり、第6図は実施例3で作成した本発明の誘電体薄膜積層体の断面図であり、第7図は実施例3で作成した素子の平面図であり、第8図は実施例3で作成した素子の断面図であり、第9図は実施例3で作成した素子の改良型を示す

(図面の序号は主に変更なし)

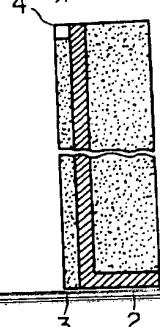
第2図



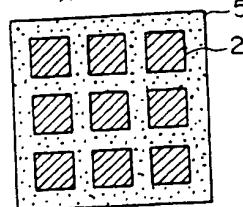
第1図



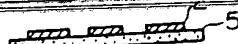
第3図



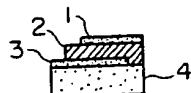
第5図



第6図



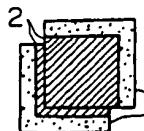
第4図



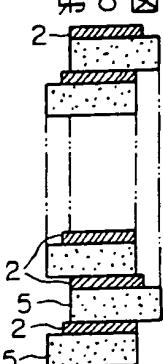
手続補正書(方式)

昭和63年4月1日

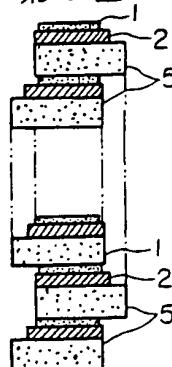
第7図



第8図



第9図



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第333646号

2. 発明の名称

コンデンサ用誘電体薄膜積層体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (024) 小野田セメント株式会社

4. 代理人 〒100

住所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号

丸の内ビルディング4階

電話 東京(216)5811[代表]

氏名 (5787)弁理士 曾我道照

5. 補正命令の日付

昭和63年3月29日

6. 補正の対象

(1) 図面



7. 補正の内容

願書に最初に添付した図面の添付別紙の通り

(内容に変更なし)